



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **1 072 947**

⑫ Número de solicitud: U 201000707

⑮ Int. Cl.:
G01N 21/00 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE MODELO DE UTILIDAD

U

⑫ Fecha de presentación: **02.07.2010**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **13.10.2010**

⑰ Solicitante/s: **Universidad de Burgos**
c/ Hospital de Rey, s/n
09001 Burgos, ES

⑱ Inventor/es: **Colina Santamaría, Álvaro;**
Heras Vidaurre, María Aránzazu y
López Palacios, Jesús

⑳ Agente: **No consta**

㉔ Título: **Dispositivo para medidas espectroelectroquímicas con rendija móvil.**

ES 1 072 947 U

DESCRIPCIÓN

Dispositivo para medidas espectroelectroquímicas con rendija móvil.

5 Campo de la invención

La presente invención se enmarca en los métodos electroquímicos de análisis, y particularmente, se refiere a un dispositivo para realizar medidas espectroelectroquímicas de transmisión con haz de radiación paralelo a la superficie del electrodo, útil por ejemplo para ensayos en laboratorios de investigación.

10 Antecedentes de la invención

La espectroelectroquímica es una fuente de múltiple información sobre la composición y características de un sistema químico. Esta técnica proporciona dos señales simultáneas, la electroquímica y la espectrofotométrica, que pueden ser consideradas como totalmente independientes y convierten a la espectroelectroquímica de los espectros ultravioleta visible (UV/Vis) en una verdadera técnica dual.

Otras técnicas mixtas proporcionan también múltiples informaciones sobre una misma muestra pero, a diferencia de las técnicas espectroelectroquímicas, lo hacen de modo secuencial, con lo que no siempre es posible garantizar que las señales proceden de un mismo sistema químico, ya que éste puede haberse modificado con el tiempo.

Las señales electroquímica y espectrofotométrica obtenidas son netamente diferentes, no sólo por su propia naturaleza física, sino también por la información que contienen. La respuesta electroquímica traduce a magnitudes eléctricas el fenómeno de transferencia de electrones que sucede exclusivamente en la superficie del electrodo. Bien es cierto que las señales electroquímicas son habitualmente utilizadas para obtener información sobre la composición de zonas de la disolución alejadas de la superficie electródica. De hecho, el objetivo inmediato de las medidas electroanalíticas es conocer la concentración de diferentes especies en el seno de la disolución, es decir, en puntos relativamente lejanos de la superficie del electrodo donde se está produciendo la transferencia electrónica. Para alcanzar este objetivo, la electroquímica utiliza normalmente leyes básicas del transporte de masa, como las ecuaciones de Fick para la difusión, que permiten relacionar las concentraciones existentes en dos puntos diferentes del sistema. De este modo, es posible evaluar indirectamente la composición de un punto de la disolución a partir de la medida directa de la concentración en la superficie del electrodo.

Por su parte, en la espectrofotometría de absorción, la respuesta espectral depende de la capacidad de absorber radiación electromagnética que presenta un sistema formado por una disolución y un electrodo inmerso en ella. El haz de luz puede atravesar la disolución incidiendo perpendicularmente a un electrodo transparente o bien pasar paralelamente a la superficie del electrodo plano.

Cuando el haz de luz atraviesa la disolución en una dirección paralela a la superficie del electrodo, se consigue que la longitud del camino óptico sea tan grande como el propio electrodo y las características ópticas del electrodo no interfieran en las medidas espectrofotométricas. Este tipo de dispositivos son conocidos como "celdas de largo camino óptico". Así, se obtiene directamente información sobre la composición química de la disolución situada en el entorno del electrodo.

Sin embargo, se necesitan nuevas técnicas y dispositivos que permitan obtener mayor información sobre la transferencia electrónica, la difusión y la estructura molecular mediante la espectroscopia de absorción, permitiendo además proporcionar datos característicos del proceso electródico difíciles de obtener con cualquier otra técnica desarrolladas hasta el momento, tanto en interfases líquido/líquido o sobre electrodos sólidos.

50 Breve descripción de la invención

Para cumplir el objetivo anterior, se provee un dispositivo para realizar medidas espectroelectroquímicas de transmisión con haz de radiación paralelo a la superficie del electrodo. El dispositivo comprende en asociación: una fuente de un haz de radiación; un recipiente con al menos un electrodo de trabajo; y una placa móvil provista con una rendija de tal forma que, al moverse la placa, se varía la posición de la rendija con respecto al electrodo de trabajo permitiendo el paso del haz de radiación de forma paralela al electrodo y a distancias variables y conocidas de la superficie del mismo.

En una realización preferida de la invención, el dispositivo comprende adicionalmente un posicionador preferiblemente de naturaleza piezoeléctrica donde el recipiente se encuentra en una posición fija y en donde la placa se monta de manera móvil al posicionador.

En otra realización preferida, el posicionador se mueve a lo largo de los ejes "X", "Y" y "Z", a fin de variar la posición de la rendija con respecto a la superficie del electrodo de trabajo.

En otra realización más el dispositivo comprende un soporte del recipiente unido a una porción superior del recipiente a fin de mantenerlo fijo con respecto al posicionador.

El arreglo de componentes de la presente invención, permite realizar la medida espectroscópica haciendo pasar el haz de luz de forma paralela y a distancias controladas y conocidas de la superficie del electrodo. Además, el posicionador permite un control de la velocidad de movimiento, y de este manera el dispositivo puede obtener información de la disolución adyacente al electrodo de modo continuo. La invención es de un sencillo manejo y permite realizar mediciones con alta fiabilidad.

Una de las ventajas de la presente invención es que permite obtener espectros completos de las especies en disolución, pudiéndose identificar tanto reactivos como productos e intermedios de reacción que absorban en la región espectral estudiada.

Breve descripción de las figuras

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, de acuerdo con ejemplos preferentes de realización práctica del mismo, se acompaña como parte integrante de esta descripción, un juego de dibujos, en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

La Figura 1 es una vista en perspectiva superior de un dispositivo para realizar medidas espectroelectroquímicas construido de conformidad con una realización preferida de la presente invención.

La Figura 2 es vista lateral derecha del dispositivo mostrado en la figura 1.

La Figura 3 es una vista en perspectiva del posicionador utilizado en la realización preferida de la presente invención.

La Figura 4 muestra una vista en perspectiva superior del soporte de recipiente utilizado en la realización preferida de la presente invención.

La Figura 5 es un esquema que representa la conexión de equipos para hacer las mediciones y registros correspondientes utilizando el dispositivo de la presente invención.

Las Figuras 6A a 6C muestran, respectivamente, un voltamperograma cíclico (Figura 6A); un gráfico de evolución de la absorbancia con el tiempo para las diferentes longitudes de onda (Figura 6B); y, un gráfico de selección de espectros a diferentes potenciales registrados (Figura 6C) durante una voltabsorciometría cíclica en una disolución de ferrocianuro potásico $1.4 \cdot 10^{-3}$ M y 1 M de nitrato potásico utilizando una realización de la presente invención.

Descripción detallada de la realización preferida de la invención

Haciendo referencia a las figuras que se acompañan y en particular a las Figuras 1 a 2, en ellas se muestra un dispositivo 10 para realizar medidas espectroelectroquímicas, que está construido de conformidad con una realización preferida de la presente invención, que debe ser considerada únicamente como ilustrativa pero no limitativa de la presente invención.

El dispositivo 10 para realizar medidas espectroelectroquímicas se compone por una fuente 20 de un haz de radiación; un recipiente 30 con un electrodo de trabajo 31. En la realización que se describe, también se provee al menos un electrodo de referencia 33, y un contraelectrodo 34, de ellos el primero permite controlar el potencial del electrodo de trabajo, y el segundo permite el paso de corriente en la celda, dichos electrodos 34 y 35 se encuentran localizados dentro del recipiente 30 y sumergidos dentro del sistema que se desea analizar. Los electrodos 31, 33 y 34 pueden ser fabricados a base de C, Au, Pt, Ag entre otros materiales.

En una realización de la invención, cuando el dispositivo se utiliza para el estudio de interfases líquido-líquido se utiliza una configuración de cuatro electrodos, es decir, además de los electrodos mencionados, el cuarto electrodo es un segundo electrodo de referencia dentro del recipiente para medir la diferencia de potencial entre las interfases inmiscibles. En este tipo concreto de estudio, el haz de luz muestrea la disolución adyacente a la interfase líquido-líquido.

Una parte fundamental del dispositivo es la placa móvil 40 provista con una rendija 41 de tal forma que al moverse la placa 40 se varía la posición de la rendija 41 con respecto al electrodo de trabajo 31 del recipiente 30 permitiendo el paso del haz de radiación, provisto por la fuente, de forma paralela y a distancias conocidas de la superficie del electrodo de trabajo 31.

En la realización que se describe, el dispositivo 10 comprende adicionalmente un posicionador 50, en donde el recipiente 30 se encuentra colocado en una posición fija, en otras palabras, no es movido por el posicionador 50 pero se encuentra en él.

Volviendo al recipiente 30, éste además de alojar al sistema de tres electrodos (electrodo de trabajo 31, contraelectrodo 34 y electrodo de referencia 33) tiene por lo menos dos paredes 37 y 38 transparentes perpendiculares al haz de luz, donde las paredes son opuestas entre sí. El electrodo de trabajo 31 se encuentra en una posición perpendicular con

respecto a las paredes transparentes 37 y 38 del recipiente, el cual se construye de un material ópticamente transparente para la región espectral de interés que se utiliza para estudiar el sistema contenido dentro del recipiente 30.

Por su parte, el posicionador 50 comprende un soporte móvil 51 provisto con una abertura 54 donde se recibe libremente una porción inferior 32 del recipiente 30, el cual tiene un tamaño inferior que dicha abertura 54 con el fin de que el recipiente 30 no roce con el soporte móvil 51 durante su movimiento.

Otra parte del posicionador es un alojamiento 52, unido al soporte móvil 51 y que se proyecta hacia arriba del mismo, en donde la placa 40 se encuentra montada dentro el alojamiento 52. Tal como se observa, el recipiente 30 también se encuentra dentro del alojamiento 52 y a un lado de la placa 40. La rendija 41 está situada entre una primera y una segunda lente colimadora 21 y 22 con entradas para fibra óptica y que se encuentran montadas en el alojamiento 52, de esta manera todo el conjunto óptico (lentes, rendija, y electrodo) se encuentran perfectamente alineados. La primera lente colimadora 21 se encuentra montada fijamente en el alojamiento 52 por donde se alimenta el haz de luz que pasa a través de la rendija 41 y a través del recipiente, y se recibe en la segunda lente colimadora 22 que es opuesta a la primera lente 21 y que se encuentra montada en el alojamiento 52.

Dentro del recipiente 30, se encuentra el líquido que se desee analizar y los electrodos 31, 33 y 34, los cuales no interfieran en el camino óptico creado entre las lentes colimadores 21 y 22, desde la rendija 41 hasta el electrodo de trabajo 31.

Finalmente, en la realización que se describe, el posicionador tiene también un soporte vertical 53 al se une de manera móvil el soporte móvil 51 para guiar su movimiento.

Con esta construcción del posicionador 50, al moverse el soporte móvil 51 se mueve el alojamiento 52 consecuentemente la posición de la placa 40 y por ende la posición de la rendija 41 se varía con respecto al electrodo de trabajo 31 que permanece en una posición fija. El posicionador 50 logra mover el soporte móvil 51 a lo largo de los ejes "X", "Y" y "Z" a fin de variar la posición de la rendija 41 con respecto al electrodo de trabajo 31.

El movimiento logrado por el posicionar 50 se encuentra sumamente controlado toda vez que es de naturaleza piezoeléctrica, logrando un movimiento micrométrico del soporte 51 que es transmitido a la placa 40 y rendija 41 para hacer pasar el haz luminoso con gran precisión y exactitud.

Con respecto al posicionador 50, se puede mencionar que en algunas técnicas como la microscopía electroquímica de barrido (SECM), es habitual utilizar posicionadores. Sin embargo, hasta el momento los posicionadores no se han utilizado en técnicas espectroelectroquímicas de absorción UV/Vis para ampliar la información sobre procesos químicos complejos.

Tal como se mencionó, el recipiente se encuentra fijo con respecto al posicionador, para ello se dispone de un soporte de recipiente 70 unido a una porción superior 35 del recipiente 30 a fin de mantenerlo fijo. Esta fijación del recipiente 30 al soporte de recipiente 70 se puede realizar mediante medios adecuados tales como tornillos laterales 71 que se insertan y traspasen el soporte 70 y se reciben en el recipiente 30. A su vez el soporte de recipiente 70 se fija a otro elemento tal como un soporte auxiliar (no mostrado) para mantener fijo el recipiente y en consecuencia se mantiene la superficie del electrodo de trabajo paralela respecto a la rendija.

En la Figura 3, se muestra con más detalle al posicionador 50 que en la modalidad preferida incluye motores de naturaleza piezoeléctrica cuyo movimiento es controlado por ordenador, asimismo el posicionar puede incluir micrómetros en caso de control manual. Más particularmente, el soporte 51 y el soporte vertical 53 incluyen tres tornillos micrométricos (55, 56 y 57) que al accionarse, mediante motores o manualmente, permiten mover al conjunto formado por los soportes 51 y 53 con alta precisión. En dicha Figura 3 se aprecia la abertura 54 donde se recibe el recipiente para poder desplazar el posicionador con respecto al recipiente 30 pero sin tocarlo.

Ahora se hace referencia a la figura 5, que muestra un esquema para el registro de medidas mediante la utilización del dispositivo de la presente invención. Tal como se observa existe una fuente que emite la luz que es conducida hasta el dispositivo 10 mediante una primera fibra óptica 91 conectada a la fuente de luz y conectada a la primera lente 21, de modo que la luz siga un camino paralelo con respecto al electrodo de trabajo 31.

Los electrodos de trabajo 31, de referencia 33 y contraelectrodo 34 están controlados por un potenciómetro 92 que registra la señal eléctrica mediante el registrador 93. La luz es recogida y conducida hacia un espectrofotómetro mediante una segunda fibra óptica 94 conectada a la segunda lente colimadora 22 y conectada al espectrofotómetro 95, que preferiblemente es multicanal para registrar los espectros mediante los medios de registro adecuados 96 como, por ejemplo, un ordenador.

El espectrofotómetro 95 utilizado consta de un monocromador 97 y un detector de batería de diodos, aunque otras configuraciones ópticas son posibles si no se desean obtener espectros completos. El equipo eléctrico (potenciostato) y el óptico espectrofotómetro se sincronizan mediante un disparador 98.

El dispositivo de la presente invención, donde la posición de rendija es controlada por un posicionador preferiblemente de naturaleza piezoeléctrica para realizar medidas espectroelectroquímicas de transmisión paralela al electrodo

permite la obtención simultánea de dos señales independientes, una electroquímica y otra espectrofotométrica. La señal espectral se puede obtener con un haz de altura definida por la rendija y en una posición controlada por el posicionador respecto al plano del electrodo.

5 La señal electroquímica es convencional, mientras que la señal espectral se corresponde con la composición de la disolución a diferentes distancias a la superficie de un electrodo plano, gracias al preciso control de la posición de una rendija que se mueve con ayuda del posicionador piezoeléctrico.

10 El dispositivo de la presente invención, será más claramente ilustrado por medio de los ejemplos que a continuación se describen, los cuales se presentan con propósitos meramente ilustrativos, pero no limitativos de la misma, siendo dichos ejemplos los siguientes:

Ejemplo 1

15 Se utilizó un dispositivo tal como se ha descrito para el estudio del sistema en una disolución de ferrocianuro potásico $1.4 \cdot 10^{-3}$ M y 1 M de nitrato potásico. El electrodo de trabajo fue de carbono vitrificado, utilizando un potencial inicial de -0.25 V y un potencial final de +0.50 V. Velocidad de barrido: 0.01 V s^{-1} . El tamaño de la rendija fue de $50 \mu\text{m}$.

20 Los resultados obtenidos se presentan en las figuras 6A a 6C que muestran respectivamente un voltamperograma cíclico (Figura 6A), evolución de la absorbancia con el tiempo para las diferentes longitudes de onda (Figura 6B) y la selección de espectros a diferentes potenciales registrados durante una voltabsorciometría cíclica (Figura 6C).

25 La figura 6A, presenta los típicos picos anódico y catódico del par ferrocianuro/ferricianuro.

En especial, la figura 6B muestra el crecimiento de la absorbancia durante el barrido de oxidación, debido a la formación de ferricianuro en la zona 1 (en disolución acuosa), y la disminución durante el barrido de vuelta, debido a la reducción del ferricianuro previamente generado dando lugar a ferrocianuro (zona 2). Mas particularmente, el
30 máximo de absorbancia aparece a una longitud de onda de 420 nm, figura 6C, característica del ion ferricianuro.

A la vista de esta descripción y juego de figuras, el experto en la materia podrá entender que las realizaciones de la invención que se han descrito pueden ser combinadas de múltiples maneras dentro del objeto de la invención.

35 Lista de referencias

- 10 Dispositivo para mediciones espectro-electroquímicas
- 20 Fuente de haz de radiación
- 40 21 Primera lente colimadora;
- 22 Segunda lente colimadora
- 45 30 Recipiente
- 31 Electrodo de trabajo
- 32 Porción Inferior
- 50 33 Electrodo de referencia
- 34 Contraelectrodo
- 55 35 Porción superior del recipiente
- 37 y 38 Paredes transparentes
- 40 Placa
- 60 41 Rendija
- 50 Posicionador
- 65 51 Soporte
- 52 Alojamiento

ES 1 072 947 U

	53	Soporte Vertical
	54	Abertura para recipiente
5	55, 56, 57	Tornillos Micrométricos
	70	Soporte de recipiente
	71	Tornillos Laterales
10	91	Primera fibra óptica
	92	Potenciostato
15	93	Registrador
	94	Segunda Fibra Óptica
20	95	Espectrofotómetro
	96	Medios de Registro
	97	Monocromador
25	98	Disparador
30		
35		
40		
45		
50		
55		
60		
65		

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo (10) para realizar medidas espectroelectroquímicas, **caracterizado** porque comprende:

- a) una fuente (20) de un haz de radiación;
- b) un recipiente (30) con al menos un electrodo de trabajo (31); y,
- c) una placa móvil (40) provista con una rendija (41) de tal forma que al moverse la placa se varía la posición de la rendija (41) con respecto al electrodo de trabajo (31) del recipiente (30) permitiendo el paso del haz de radiación de forma paralela y a distancias conocidas de la superficie del electrodo de trabajo (31).

2. Dispositivo para realizar medidas espectroelectroquímicas, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende adicionalmente un posicionador (50) donde se monta la placa (40) y donde el recipiente (30) se encuentra en una posición fija con respecto al posicionador.

3. Dispositivo para realizar medidas espectroelectroquímicas, según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el posicionador (50) comprende:

- i. un soporte móvil (51) provisto con una abertura (54) donde se recibe libremente una porción inferior (32) del recipiente (30);
- ii. un alojamiento (52) unido al soporte móvil (51) y que se proyecta hacia arriba del mismo, estando montada la placa (40) dentro el alojamiento (52) y en donde el recipiente (30) se encuentra dentro del alojamiento (52) y a un lado de la placa (40); y
- iii. un soporte vertical (53) al cual se une de manera móvil el soporte (51); de modo que al moverse el soporte móvil se varía la posición de la placa (40) y en consecuencia la posición de la rendija (41) con respecto al electrodo de trabajo (31) que permanece en una posición fija.

4. Dispositivo para realizar medidas espectroelectroquímicas, según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el posicionador es piezoeléctrico.

5. Dispositivo para realizar medidas espectroelectroquímicas, según la reivindicación 3 ó 4, **caracterizado** porque el soporte móvil se mueve a lo largo de los ejes X, Y y Z.

6. Dispositivo para realizar medidas espectroelectroquímicas, según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5 **caracterizado** porque el dispositivo comprende una primera lente colimadora (21) montada fijamente en el alojamiento (52) por donde se alimenta el haz de luz que pasa a través de la rendija (41), y una segunda lente colimadora (22) que es opuesta a la primera lente (21) y que se encuentra montada en el alojamiento (52) por donde se recibe el haz de luz que ha pasado por el recipiente.

7. Dispositivo para realizar medidas espectroelectroquímicas, según la reivindicación 6, **caracterizado** porque comprende una primera fibra óptica (91) conectada a la primera lente colimadora; y, una segunda fibra óptica (92) conectada a la segunda lente y a un espectrofotómetro (95).

8. Dispositivo para realizar medidas espectroelectroquímicas, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque comprende adicionalmente un soporte de recipiente (70) unido a una porción superior (35) del recipiente (30) a fin de mantenerlo fijo.

9. Dispositivo para realizar medidas espectroelectroquímicas, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque comprende adicionalmente un electrodo de referencia (33) y un contraelectrodo (34) localizados dentro del recipiente (30).

10. Dispositivo para realizar medidas espectroelectroquímicas, según la reivindicación 9, **caracterizado** porque comprende adicionalmente un segundo electrodo de referencia dentro del recipiente para realizar medidas en interfases líquido-líquido

11. Dispositivo para realizar medidas espectroelectroquímicas, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque los electrodos son fabricados a base de C, Au, Pt o Ag.

12. Dispositivo para realizar medidas espectroelectroquímicas, según la reivindicación 10 u 11, **caracterizado** porque comprende adicionalmente un potencióstato/galvanostato conectado a cada uno de los electrodos (31, 33 y 34).

ES 1 072 947 U

13. Dispositivo para realizar medidas espectroelectroquímicas, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el recipiente 30 tiene por lo menos dos paredes transparentes (37 y 38) perpendiculares al haz de luz, donde las paredes son opuestas entre sí.

5 14. Dispositivo para realizar medidas espectroelectroquímicas, según la reivindicación 13, **caracterizado** porque el electrodo de trabajo 31 se encuentra en una posición perpendicular con respecto a las paredes transparentes del recipiente.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

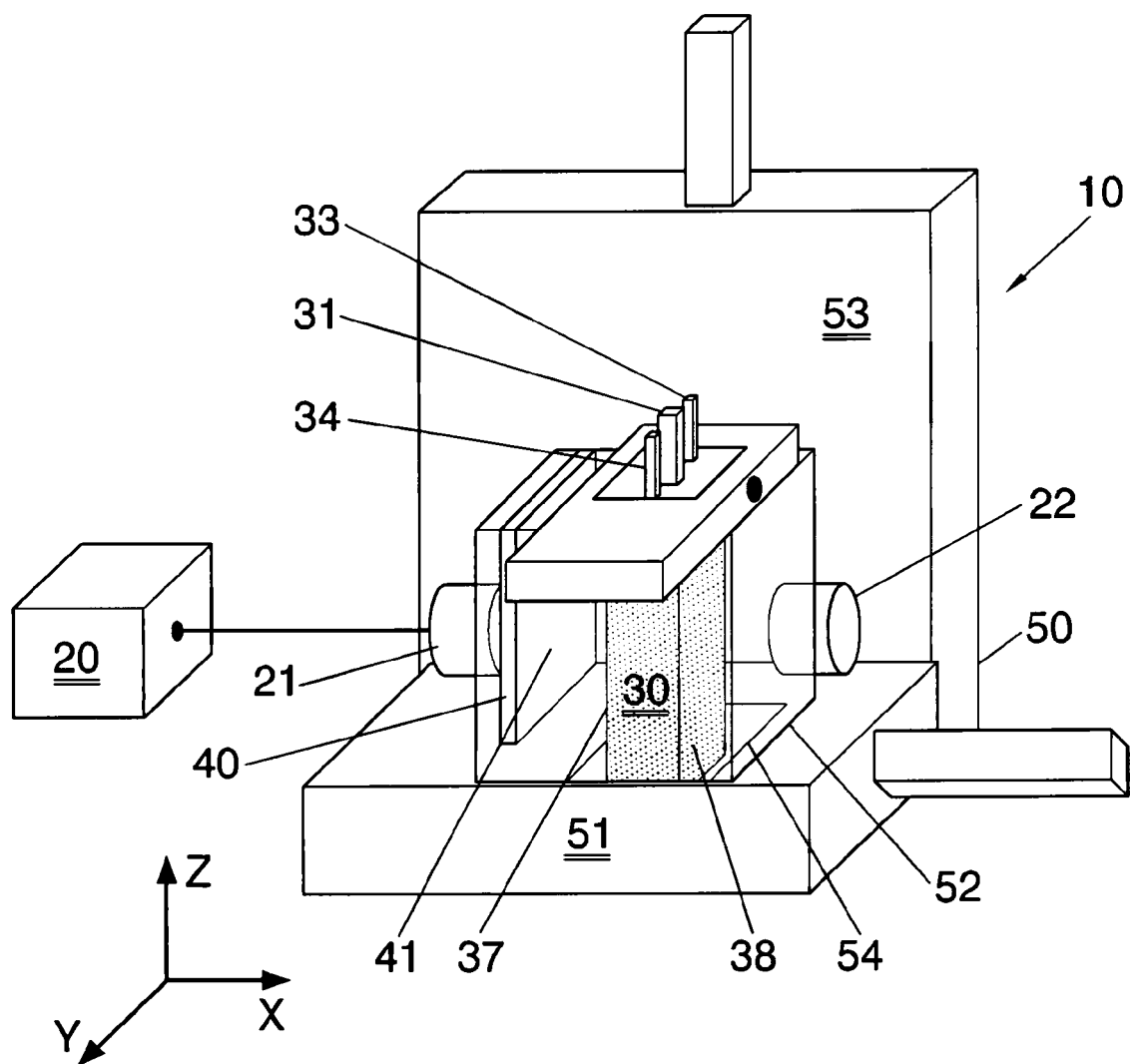


FIG. 1

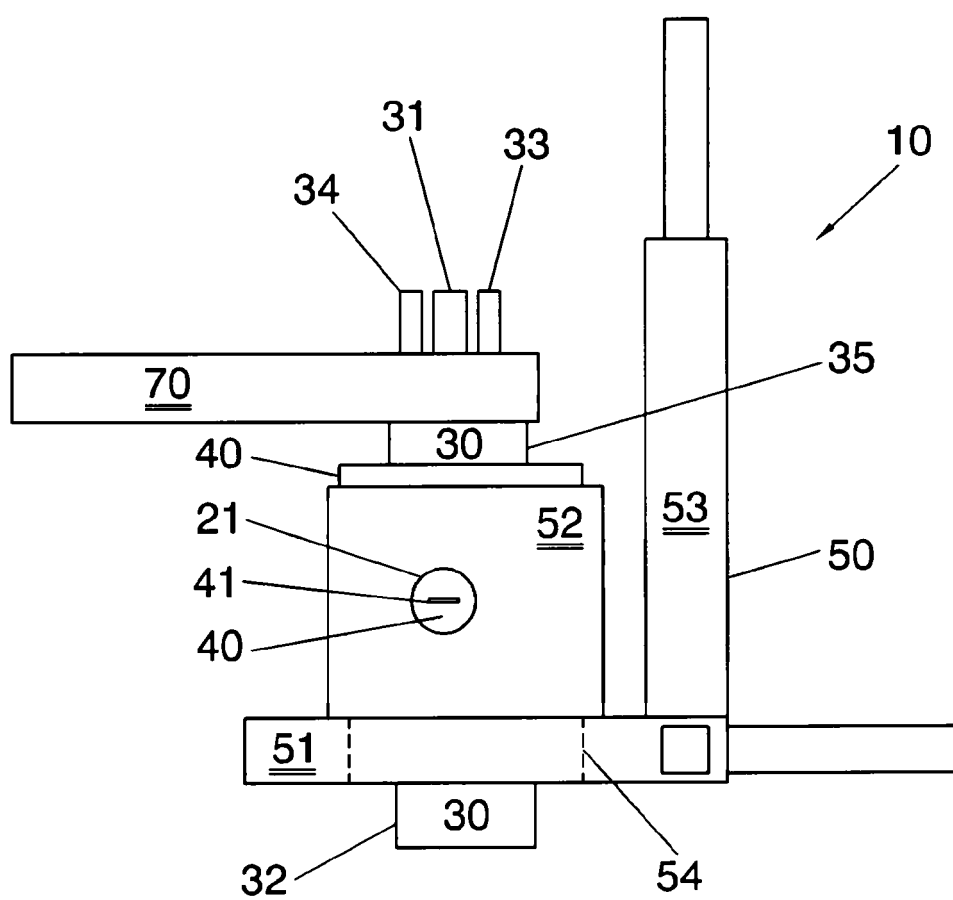


FIG. 2

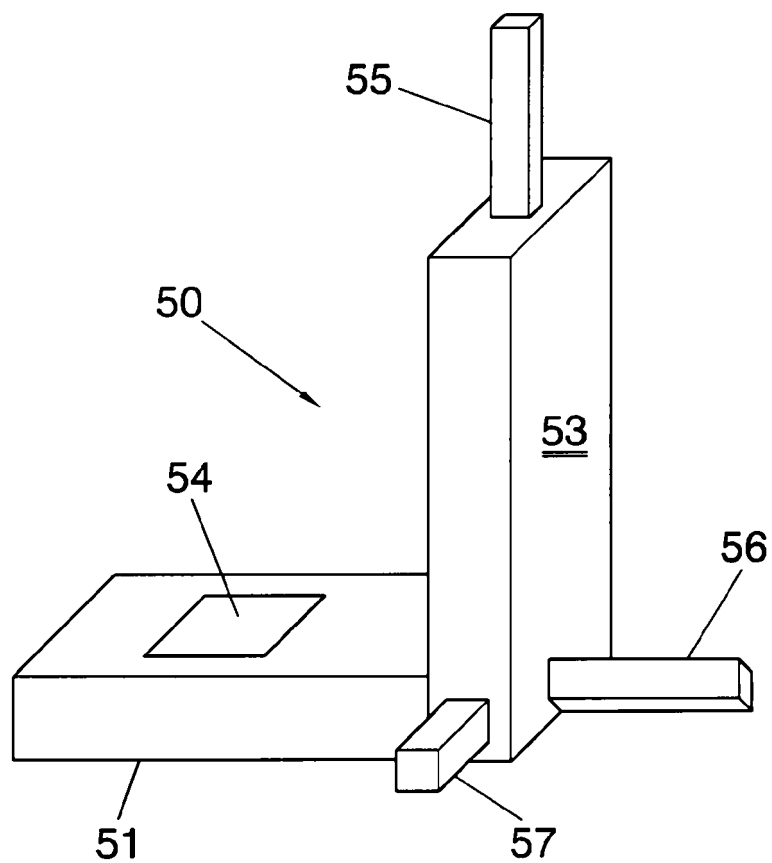


FIG. 3

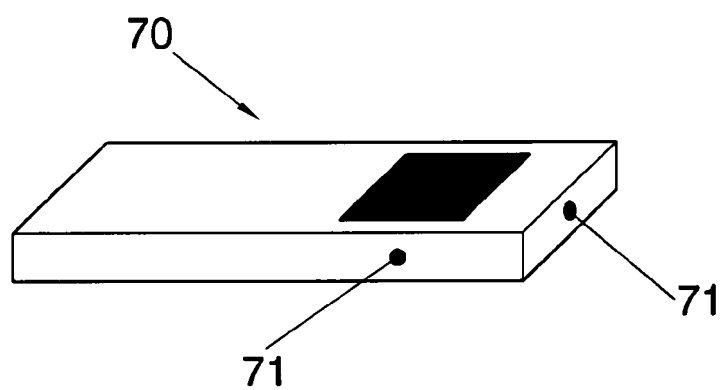


FIG. 4

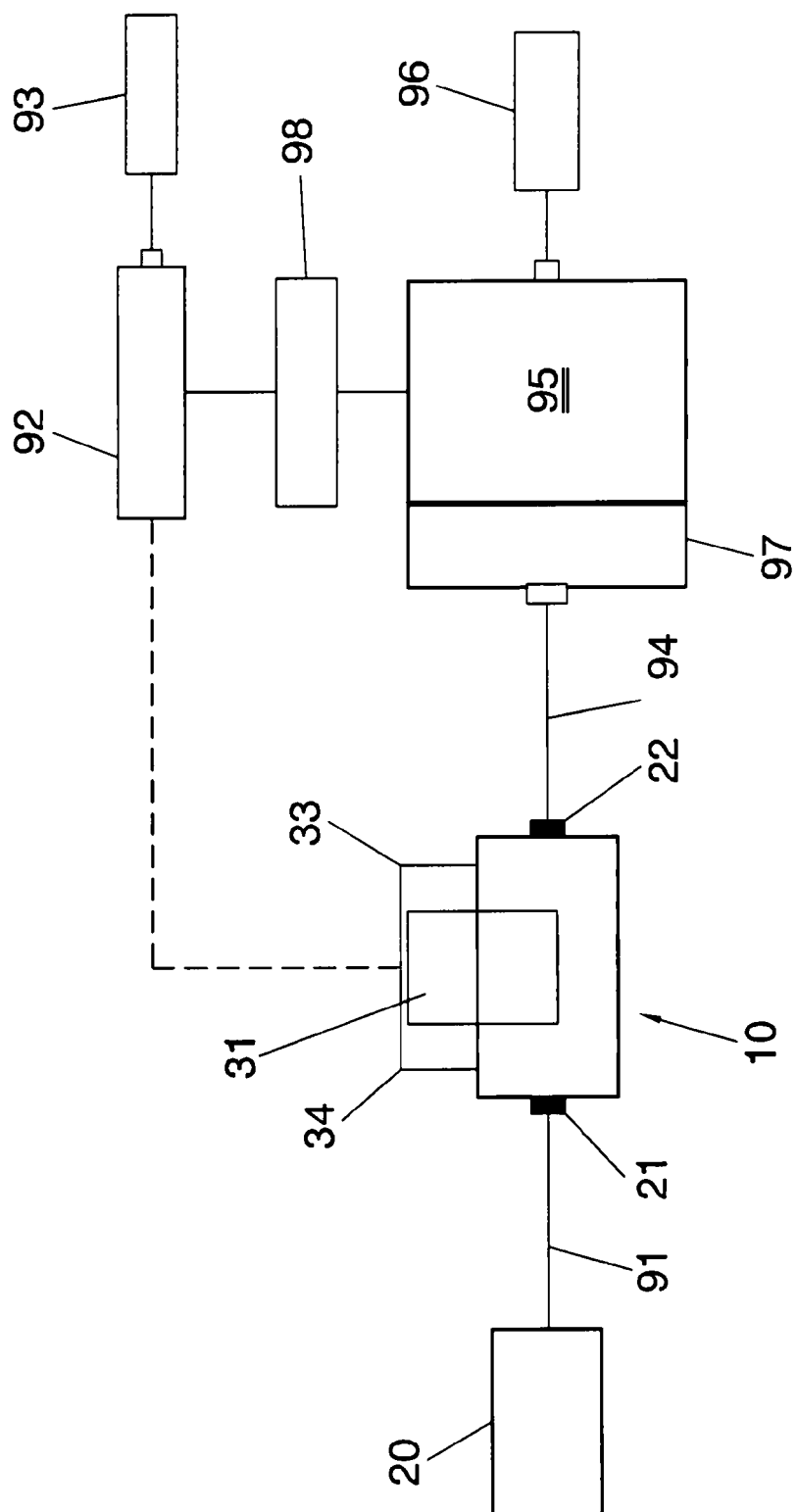


FIG. 5

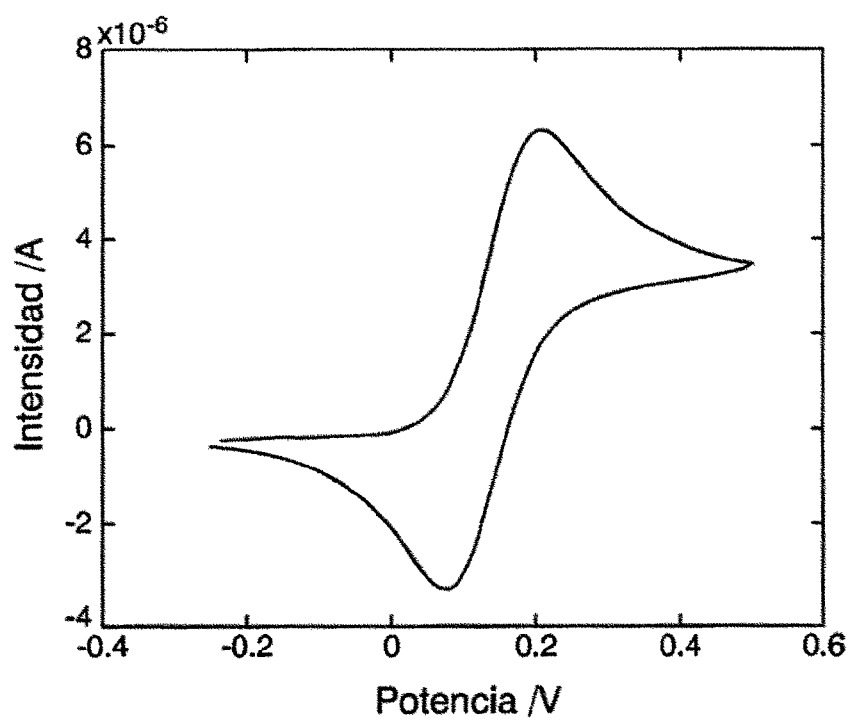


FIG. 6A

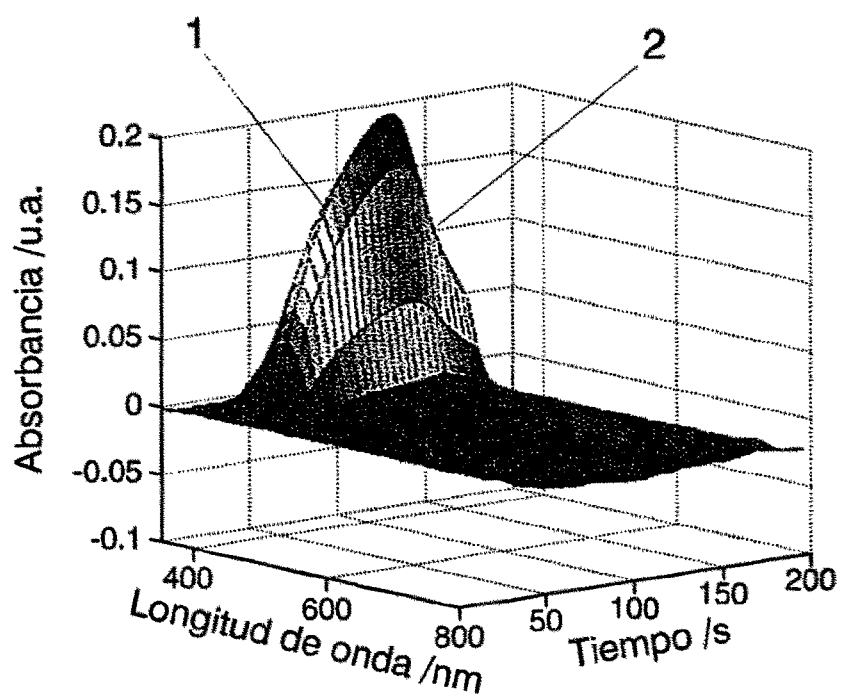


FIG. 6B